



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Kopie → Dr. Vorend
7-Vb.

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.VI.1987 (P 121 224)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.III.1970

Kl. 12 q. 13

MKP C 07 c

UKD

Zum Verbleib
Bitte nicht zurücksenden
am 19. DEZ. 1995

Erläutigt
Patentschriftensammlung

Współtwórcy wynalazku: mgr Marta Krajewska, mgr Ryszard Palanowski, mgr Jerzy Wolf

Właściciel patentu: Instytut Farmaceutyczny, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania O-podstawionych pochodnych oksymów

1

Znany jest z opisu patentowego nr 51840 sposób wytwarzania O-podstawionych pochodnych oksymów przez kondensację epitlenków z pochodnymi oksymów, przy czym jako produkt końcowy otrzymuje się oksym o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, grupę alkilową lub arylową, n oznacza zero lub dowolną liczbę całkowitą począwszy od 1, a R_3 oznacza grupę arylową, aryloksylową lub ich pochodne.

Obecnie stwierdzono, że w podobny sposób można otrzymać nową grupę związków o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru, a R_2 oznacza pierścień heterocykliczny pięcio- lub sześcioczłonowy, nasycony lub nienasycony, podstawiony lub niepodstawiony, względnie R_1 i R_2 tworzą łącznie z sąsiednim atomem węgla pierścień cykliczny pięcio lub sześcioczłonowy, nasycony lub nienasycony, podstawiony lub niepodstawiony, n oznacza zero lub dowolną liczbę całkowitą, a R_3 oznacza grupę arylową, aryloksylową lub ich pochodne. Związki te wykazują również działanie fizjologiczne i wobec tego mogą znaleźć zastosowanie terapeutyczne.

Według wynalazku nowe O-podstawione pochodne oksymów wytwarza się przez kondensację pochodnych oksymów o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 oznacza atom wodoru, a R_2 oznacza pierścień heterocykliczny pięcio- lub sześcioczłonowy, nasycony lub nienasycony, podstawiony lub niepodstawiony, względnie R_1 i R_2 tworzą łącznie z sąsiednim atomem węgla pierścień cykliczny, pięcio-

2

lub sześcioczłonowy, nasycony lub nienasycony, podstawiony lub niepodstawiony, z epitlenkami o wzorze ogólnym 3, w którym n i R_3 mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję przeprowadza się bez katalizatora lub w obecności katalizatora, którym mogą być nieznaczne ilości zasady nieorganicznej lub organicznej, takiej jak np. wodorotlenek metalu alkalicznego, piperydyna, trójetyloamina, oraz w środowisku rozpuszczalników organicznych, rozpuszczających dane substraty, takich jak np. alkohol alifatyczny, dioksan, dwumetyloformamid, czterowodorofuran. Kondensację prowadzi się w podwyższonej temperaturze, korzystnie w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Produkt kondensacji wydziela się w zwykły sposób, na przykład przez oziębienie mieszaniny poreakcyjnej, oddestylowanie rozpuszczalnika lub zadanie mieszaniny alkoholowym roztworem chlorowodoru, oraz oczyszcza na przykład przez krystalizację z alkanolu lub destylatu pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przykład 1. 3,0 g 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu i 2,5 g oksymu aldehydu 4-pirydyny ogrzewano do wrzenia w ciągu 45 minut w 25 ml alkoholu etylowego wobec trójetyloaminy. Z roztworu po reakcji wytrącono produkt w postaci chlorowodoru przez zadanie alkoholowym roztworem chlorowodoru. Wydzielony produkt oczyszczono przez krystalizację z alkoholu etylowego.

Otrzymano chlorowoderek 1-pikolilidenoaminoeksy-2-hydroksy-3-fenoksy-propanu o temperaturze topnienia 137—140°C.

W analogiczny sposób otrzymano chlorowoderek 1-pikolilidenoaminoksy-2-hydroksy-3- (p-metoksyfenoksy)-propanu o temperaturze topnienia 201—201,5°C.

Przykład II. 3,6 g 1,2-epoksy-3-(p-metoksyfenoksy)-propanu i 2,5 g oksymu furfuralu ogrzewano do wrzenia w ciągu 1 godziny w 30 ml tetrahydrofuranu. Po oziębieniu mieszaniny poreakcyjnej wydzielony produkt oczyszczono przez krystalizację z alkoholu metylowego. Otrzymano 1-furfurylideno-aminoksy-2-hydroksy-3- (p-metoksyfenoksy)-propan o temperaturze topnienia 147—148,5°.

Przykład III. 3,0 g 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu i 2,5 g oksymu furfuralu ogrzewano do wrzenia w ciągu 1 godziny w 25 ml alkoholu metylowego wobec kilku kropli roztworu wodorotlenku sodowego w alkoholu metylowym. Po oziębieniu mieszaniny poreakcyjnej wydzielony produkt oczyszczono przez krystalizację z alkoholu etylowego. Otrzymano 1-furfurylideno-aminoksy-2-hydroksy-3-fenoksypropan o temperaturze topnienia 141—142,5°.

Przykład IV. 3,6 g 1,2-epoksy-3-(p-metoksyfenoksy)-propanu i 2,0 g oksymu cykloheksanonu ogrzewano do wrzenia w ciągu 2 godzin w 30 ml dioksanu z dodatkiem kilku kropli piperydyny. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostały olej oczyszczono przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 1-ekloheksylideno-aminoksy-2-hydroksy-3-(p-metoksyfenoksy)-propan o temperaturze wrzenia 135—140°/0,7—0,8 mm Hg.

Przykład V. 3,0 g 1,2-epoksy-3-fenoksypropanu i 2,0 g oksymu cykloheksanonu ogrzewano do wrze-

nia w ciągu 2 godzin w 25 ml alkoholu etylowego wobec katalitycznej ilości trójetyloaminy. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostały olej oczyszczono przez destylację próżniową. Otrzymano 1-cykloheksylideno-aminoksy-2-hydroksy-3-fenoksypropan o temperaturze wrzenia 170—175°(0,5—0,75 mm Hg).

Zastrzeżenia patentowe

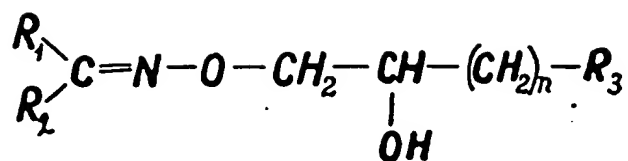
1. Sposób wytwarzania nowych 0-podstawionych pochodnych oksymów o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru, a R_2 oznacza pierścień heterocykliczny pięcio- lub sześcioczłonowy, nasycony lub nienasycony, podstawiony lub niepodstawiony, względnie R_1 i R_2 tworzą łącznie z sąsiednim atomem węgla pierścień cykliczny pięcio- lub sześcioczłonowy, nasycony lub nienasycony, podstawiony lub niepodstawiony, n oznacza zero lub dowolną liczbę całkowitą począwszy od 1, a R_3 oznacza grupę arylową, aryloksylową lub ich pochodne, znamienny tym, że pochodne oksymów o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się z epitenkami o wzorze ogólnym 3, w którym R_3 i n mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kondensację prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego, takiego jak alkohol alifatyczny, dioksan, dwumetyloformamid, czterowodorofuran.

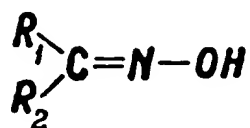
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kondensację prowadzi się w podwyższonej temperaturze, korzystnie w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kondensację prowadzi się w ewentualnej obecności katalizatora, takiego jak zasada nieorganiczna lub organiczna, na przykład wodorotlenek metalu alkalicznego, piperydyna, trójetyloamina.

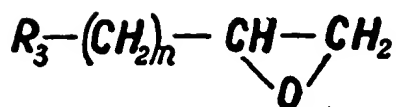
Best Available Copy



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

Harvey
08/776,578

VINYL ETHERS CONTAINING AN EPOXY GROUP.

XIV* REACTION WITH OXIMES

N. A. Nedolya, M. Ya. Khil'ko,
A. I. Mikhaleva, and B. A. Trofimov

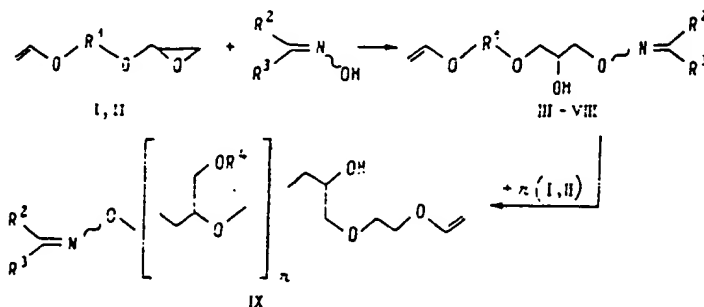
UDC 547.37

The reactions of glycol vinyl glycidyl ethers with ketones in the presence of bases (triethylamine, potassium hydroxide) take place in the epoxide ring and lead to O-[3-(ω-vinyloxyorganoxy)-2-hydroxypropyl]ketoximes and to polyfunctional oligomers of the polyethylene oxide type containing vinyloxy, hydroxy, and iminoxy groups.

Oximes and their derivatives possess a wide range of useful characteristics [2] and are important starting materials in organic synthesis [3] and particularly in the chemistry of heterocycles [4]. However, the methods for the production of oximes containing functional groups and multiple bonds have been poorly developed. In this respect a sufficiently general approach to the synthesis of functionally substituted oxime ethers could be the nucleophilic opening of the oxide ring by oximes. Here the vinyl epoxy ethers should form polyfunctional compounds of a new type, combining the functions and characteristics of oximes, vinyl ethers, and alcohols in one molecule.

At the same time there are no examples of the nucleophilic reaction of vinyl epoxy ethers with alcohols or other hydroxyl-containing compounds in the literature. (With acid catalysis the reaction is realized selectively at the vinyloxy group without affecting the epoxide ring [2].) However surprising this may be, the opening of olefin oxides by oximes has evidently also not been described.

In the present communication we give the results from an investigation into the reaction of glycidol vinyloxyalkyl ethers (I, II) with the oximes of acetone, methyl ethyl ketone, and dipropyl ketone, which leads to previously unknown polyfunctional oxime ethers (III-VIII).



The designations of R^1 , R^2 , and R^3 are given in Table 1. $R^4 = CH_2CH_2OCH=CH_2$ or $CH(CH_3)OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH=CH_2$.

The effect of the reaction conditions on the results was followed for the case of acetoxime and glycidol vinyloxyethyl ether (I). Without the catalyst (with an equimolar mixture of the reagents, 100-105°C, 4 h) O-[3-(2-vinyloxyethoxy)-2-hydroxypropyl]acetoxime (III) is formed with a yield not exceeding 5-10% (on the amount of the oxime used in the reaction). At the same time during fractional distillation of the reaction mixture a significant part (about 35-40 wt.%) remains in the distillation flask.

*For Communication XIII, see [1].

Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Academy of Sciences of the USSR. *Translated from Zhurnal Organicheskoi Khimii, Vol. 23, No. 7 pp. 1426-1429, July, 1987. Original article submitted March 3, 1986.*

TABLE 1. The Physicochemical Constants and Elemental Analyses of O-[3-(ω -Vinylxyorganooxy)-2-hydroxypropyl]-ketoximes (III-VIII)

Comp. No.	R ¹	R ²	R ³	Yield, %	bp, °C (p, mm Hg)
III	(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	50.0	109—112 (1.5)
IV	(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	65.9	126—128 (1)
V	(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	47.4	130—132 (1)
VI	(CH ₃) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH CH ₃	CH ₃	CH ₃	52.0	156—160 (2)
VII	(CH ₃) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	65.3	175—180 (2)
VIII	(CH ₃) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	89.4	160—163 (1)

TABLE 1 (continued)

Comp. No.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Found, %			Formula	Calculated, %		
			C	H	N		C	H	N
III	1.0463	1.4640	55.2	8.8	6.4	C ₁₀ H ₁₉ NO ₄	55.3	8.8	6.4
IV	1.0500	1.4635	57.4	9.0	5.8	C ₁₁ H ₂₁ NO ₄	57.1	9.1	6.1
V	1.1054	1.4540	61.7	9.7	5.0	C ₁₄ H ₂₇ NO ₄	61.5	9.9	5.1
VI	1.0852	1.4635	55.3	8.7	4.3	C ₁₄ H ₂₇ NO ₄	55.1	8.8	4.6
VII	1.0790	1.4580	56.2	9.2	4.1	C ₁₅ H ₂₉ NO ₄	56.4	9.1	4.4
VIII	—	1.4530	60.1	9.8	3.7	C ₁₈ H ₃₃ NO ₄	59.8	9.7	3.9

The use of triethylamine as catalyst (1.4 wt.%, 70–100°C, 3.5 h, ratio of reagents 1:1) enabled us to increase the yield of the monoadduct (III) to 44%. However, this is achieved at the expense of a simultaneous increase in the amount of the nondistilling product (up to 50%). The replacement of triethylamine by potassium hydroxide (0.9 wt.%) had practically no effect on the yield of (III) (about 50%). The amount of nondistilling product also remained at the same level.

On the whole variation in the ratio of the reagents also had little effect on the yield of the product (III). The yield of (III) increased little in the presence of a two-fold excess of glycidol vinylxyethyl ether (I) (0.85 wt.% of triethylamine, 90–100°C, 3 h). In order to suppress the side processes the hydroxyl-containing component was usually used in a 2–3-fold excess in relation to the oxirane (100–130°C, 3–5 h) [5]. However, if a twofold excess of the oxime (2 wt.% of triethylamine) was used, the yield of O-[3-(2-vinylxyethoxy)-2-hydroxypropyl]acetoxime (III) was even reduced (to 32%).

It is known [5] that in the reaction of olefin oxides with alcohols in the presence of basic catalysts significant amounts of the ethers of polyglycols are formed in addition to the monoadducts (glycolmonoethers). In our case the nondistilling compounds (IX) also represented products from the reaction of the initially formed monoether (III) with glycidol vinylxyethyl ether (I). In all the experiments (even when the oxime was used in a deficiency) a certain amount of acetoxime was invariably isolated in addition to the expected monoether (III) during fractional distillation of the reaction mixture. At the same time the ether (I) was not identified in the reaction products (except in the experiment in which it was used in a twofold excess in relation to the oxime). According to our data, oligomerization of the vinyllepoxy ether (I) can be disregarded under the experimental conditions.

Analysis of the results showed that the main factor which does not make it possible to increase the yield of the monoadduct (III) is the high rate of the side process. The product (III) of the main reaction evidently also catalyzes this process. The initiation of the reactions of oxiranes with protogenic reagents by the initial products of these reactions was described in [6]. The low yield of the monoadduct (III) (about 5–10%) and the formation

If a significant amount of oligomer (IX) (35-40%) during the reaction without the catalyst are also consistent with this suggestion.

The high yield (89.4%) of the product from the reaction of glycidol 1-(vinylxyethoxyethoxy)ethyl ether (II) with dipropyl ketoxime (Table 1) is evidently due to steric hindrances to the further transformations of the product (VIII).

The structural direction in the opening of the epoxy ring was not specially investigated. On the basis of extensive experimental material [7] it can be supposed that in this case too the cleavage of the epoxide ring catalyzed by bases takes place regioselectively with the formation of secondary alcohols.

The physicochemical constants and elemental analyses of the synthesized compounds (III-VIII) are given in Table 1. Their structures were confirmed by their IR and PMR spectra.

The IR spectra of compounds (III-VIII) retain the set of characteristic bands present in the spectra of the initial vinyl epoxy ethers and belonging to the vibrations of the vinylxy group (820, 1200, 1320, 1612, and 1632 cm^{-1}). The strong broad band in the region of 3450 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrations of the associated OH group. The weak $\nu(\text{C}=\text{N})$ band in the region of 1650-1685 cm^{-1} evidently overlaps with strong absorption band at 1612-1632 cm^{-1} corresponding to $\nu(\text{C}=\text{C})$, which is appreciably broadened toward the base. The absorption of the C-O and C-N bonds appears in overlapping bands with maxima at 1050, 1100, and 1140 cm^{-1} of approximately equal intensity. The assignment of the strong band at 940-980 cm^{-1} could not be made unambiguously, since the O-N stretching vibrations and the C-H deformation vibrations of the bonds of the vinylxy group lie in this region. The appearance of a band of medium intensity at 1370 cm^{-1} in the IR spectrum of the adduct (III) may be due to the deformation vibrations of the CH_3 groups of the acetoxime fragment. The absorption bands of the epoxide ring are absent.

The IR spectrum of the oligomer (IX) contains a complete set of bands for the vinylxy group and hydroxyl. The decrease in the contribution from the C-N bonds to the absorption in the region of 1050-1140 cm^{-1} shows up in the strong broadening of the band at 1050 cm^{-1} and in the increase of the strength of the band at 990 cm^{-1} (the out-of-plane C-H deformation vibrations of the vinylxy group). In its features this part of the IR spectrum of the oligomer is closer to the spectrum of the initial vinylxy ether (I) than to that of the desired product. This can be explained by the increased content of the vinylxy groups in the oligomer.

EXPERIMENTAL

The IR spectra were recorded in thin layers on a UR-20 spectrophotometer with a sodium chloride prism at 3600-500 cm^{-1} . The PMR spectra were obtained on a Tesla BS-487C instrument with HMDS as internal standard.

The glycidol vinylxyethyl ether (I) was obtained by the method in [8]. The glycidol 1-(vinylxyethoxyethoxy)ethyl ether (II) was obtained according to the procedure in [9]. The oximes were synthesized by the known method [10].

0.225 mol
0.35 mol
0.35 mol
O-[3-(2-Vinylxyethoxy)-2-hydroxypropyl]acetoxime (III). A mixture consisting of 7.3 g of acetoxime and 28.8 g of glycidol vinylxyethyl ether (I) was heated at 70°C, and 0.35 g of triethylamine was added. The heating was continued for a further 3 h with stirring at 90-100°C. By fractional distillation at reduced pressure we isolated 15.4 g of the initial reagents, 10.4 g (48%) of O-[3-(2-vinylxyethoxy)-2-hydroxypropyl]acetoxime (III), and 10.3 g of the oligomer (IX).

3 mol
O-[3-[1-(2-Vinylxyethoxyethoxy)ethoxy]-2-hydroxypropyl]dipropyl Ketoxime (VIII). A mixture of 14.0 g of glycidol 1-(vinylxyethoxyethoxy)ethyl ether (II) and 4.0 g of dipropylketoxime was heated with stirring at 70°C, 0.3 g of triethylamine was added, the temperature was raised to 90°C, and the mixture was stirred at this temperature for a further 1.5 h. By distillation of the reaction mixture at reduced pressure we isolated 6.8 g of the initial reagents, 10 g (89.4%) of O-[3-[1-(2-vinylxyethoxyethoxy)ethoxy]-2-hydroxypropyl]dipropyl ketoxime (VIII) and 1.5 g of a nondistilling product.

Compounds (IV-VII) were obtained similarly. PMR spectrum of O-[3-(2-vinylxyethoxy)-2-hydroxypropyl]methylethyl ketoxime (IV), δ , ppm: 6.34 q (OCH=), 4.15 d (=CH₂, trans), 3.85 d (=CH₂, cis), 3.92-3.42 m (OCH₂CHCH₂OCH₂CH₂O), 2.1 q (CH₃CH₂C=), 1.75 s (OH), 1.0 t

(CH₃). PMR spectrum of O-(2-vinyloxyethoxy)-2-hydroxypropyl propyl ketoxime (V), δ , ppm: 6.35 q (OCH=), 4.17 d (=CH₂, trans), 4.02 d (-CH₂, cis), 3.97-3.72 m (OCH₂CHCH₂OCH₂CH₂O), 2.3 m (CH₃CH₂CH₂C=), 1.96 s (OH), 0.95 t (CH₃).

LITERATURE CITED

1. N. A. Nedolya, M. Ya. Khil'ko, and B. A. Trofimov, *Zh. Prikl. Khim.*, **60**, No. 3, 585-588 (1987).
2. B. A. Trofimov, *Heteroatomic Derivatives of Acetylene* [in Russian], Nauka, Moscow (1981), pp. 48-66.
3. J. P. Freeman, *Chem. Rev.*, **73**, No. 4, 283-292 (1973).
4. B. A. Trofimov and A. I. Mikhaleva, *N-vinylpyrroles* [in Russian], Nauka, Novosibirsk (1984).
5. A. M. Paken, *Epoxide Compounds and Epoxide Resins* [in Russian], GKhI, Leningrad (1962).
6. U. S. Patent No. 2776997 (1957); *Chem. Abstr.*, **51**, 8780c (1957).
7. K. Buhler and D. Pearson, *Organic Syntheses* [Russian translation], Mir, Moscow (1973), Part 1, pp. 347-348.
8. B. A. Trofimov, V. K. Stankevich, L. E. Belozarov, B. F. Kukharev, G. R. Klimenko, N. A. Nedolya, V. I. Kharitonov, D. A. Popov, O. V. Tyun'kov, and O. V. Moshchenko, *Inventor's Certificate* No. 1129208 (1983); *Byull. Izobr.*, **1984**, No. 46.
9. B. A. Trofimov, N. A. Nedolya, M. Ya. Khil'ko, E. P. Vyalykh, L. Ya. Rappoport, and G. N. Petrov, *Inventor's Certificate* No. 727644 (1976); *Byull. Izobr.*, **1980**, No. 14.
10. Weygand-Hilgetag, *Experimental Methods in Organic Chemistry* [Russian translation], Khimiya, Moscow (1968), p. 479.

VARIATION OF THE SELECTIVITY OF THE ACTION OF PALLADIUM CATALYSTS DEPOSITED ON RARE-EARTH OXIDES IN THE HYDROGENATION OF ACETYLENIC ALCOHOLS

UDC 547.382

D. V. Sokol'skii, T. O. Omarkulov,
L. K. Zhubanova, Zh. Mukataev,
and N. I. Popov

The hydrogenation of acetylenic alcohols with various structures in the presence of palladium catalysts deposited on rare-earth oxides was studied. It was shown that the selectivity of the process is determined mainly by the nature of the support and by the structure of the acetylenic alcohols. The highest selectivity (78-91%, depending on the structure of the alcohols) is observed when the palladium is deposited on the oxides of rare-earth elements (Pr₂O₃ and Eu₂O₃) which have basic characteristics.

The selective hydrogenation of acetylenic alcohols is one of the important stages in the synthesis of vitamins and perfumes [1, 2]. This reaction is most often carried out in the presence of palladium deposited on various supports [3]. Here it was shown that supports of basic type increase the selectivity of the process appreciably [4]. We note that the oxides of rare-earth elements have an interesting set of physicochemical characteristics and exhibit extremely basic characteristics, which should affect their catalytic behavior [5].

In this connection the aim of the present work was to investigate the kinetics and selectivity of the hydrogenation of 3-methyl-1-butyne-3-ol (I), 3,7,11-trimethyl-1-undecyne-3-ol (II), 3,7, 11,15-tetramethyl-1-hexadecyne-3-ol (III), and 3-methyl-4-pentene-1-yne-3-ol (IV) in the presence of palladium catalysts deposited on rare-earth oxides.

Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Alma-Ata. Translated from *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, Vol. 23, No. 7, pp. 1430-1432, July, 1987. Original article submitted March 31, 1986.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.